

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 138 710 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
04.10.2001 Patentblatt 2001/40

(51) Int Cl.7: C08G 18/67, C08G 18/81,
C09D 175/16

(21) Anmeldenummer: 01106369.0

(22) Anmeldetag: 19.03.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 31.03.2000 DE 10016194

(71) Anmelder: Bayer Aktiengesellschaft
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• Weikard, Jan Dr.
51519 Odenthal (DE)
• Sonntag, Michael Dr.
51519 Odenthal (DE)
• Mundstock, Holger Dr.
42929 Wermelskirchen (DE)

(54) **Beschichtungssystem enthaltend UV-härtbare, Isocyanatgruppen aufweisende Urethan (meth) acrylate und Hydroxylgruppen aufweisende Urethan (meth) acrylate**

(57) Die Erfindung betrifft ein Beschichtungssystem, bei dem durch UV-Härtung von (Meth)Acryloylgruppen enthaltenden Komponenten trockene, handhabbare Oberflächen entstehen, die anschließend

durch Vernetzung von NCO-Gruppen enthaltenden Komponenten mit Zerewittinow-aktivem Wasserstoff enthaltenden Komponenten, insbesondere OH-Gruppen, die gewünschten Endeigenschaften erzeugt werden.

EP 1 138 710 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Beschichtungssystem, bei dem durch UV-Härtung von (Meth)Acryloylgruppen enthaltenden Komponenten trockene, handhabbare Oberflächen entstehen, die anschließend durch Vernetzung von NCO-Gruppen enthaltenden Komponenten mit Zerewitinow-aktivem Wasserstoff enthaltenden Komponenten, insbesondere OH-Gruppen, die gewünschten Endeigenschaften erzeugt werden.

[0002] Die EP-A 928 800 beschreibt "Beschichtungssysteme bestehend aus:

- a) einem Urethan(meth)acrylat, das (Meth)Acryloylgruppen und freie Isocyanatgruppen aufweist,
- b) gegebenenfalls einem weiteren Polyisocyanat,
- c) einem, die radikalische Polymerisation initiiierenden UV-Initiator,
- d) einer oder mehreren mit Isocyanaten reaktiven Verbindung."

[0003] Weiterhin wird in der EP-A 928 800 ein Verfahren gelehrt, bei dem durch UV-initiierte radikalische Polymerisation handhabbare Oberflächen und durch darauf folgende NCO-Reaktion die Endeigenschaften entstehen. Hierbei wird Härtung der Beschichtung an nicht oder schlecht belichteten Stellen durch NCO-Reaktion ein "minimal erforderliches Resistenzniveau gewährleistet. Die Beispiele zeigen jedoch, dass die NCO-Reaktion nur durch kurzes Erhitzen (30 min 130°C) oder mehrtägiges Stehen (7 d) bei Raumtemperatur vollständig abläuft.

[0004] Für einige Anwendungen, insbesondere für die Beschichtung temperaturempfindlicher Gegenstände oder Gegenständen, die sich aufgrund ihrer Größe und Geometrie nicht wirtschaftlich auf Temperaturen von ca. 130°C aufheizen lassen, ist eine Härtung des Lacks auch ohne Erwärmung und gegebenenfalls ohne UV-Belichtung innerhalb von wenigen Stunden gefordert, damit auch Raumformen und Teile der zu beschichtenden Körper, welche sich aufgrund ihrer Gestalt einer Belichtung entziehen, nach Auftrag der Beschichtung ausgehärtet werden können.

[0005] Es wurde gefunden, dass Beschichtungssysteme, welche neben Isocyanatgruppen enthaltenden Urethan(meth)acrylaten auch Hydroxylgruppen aufweisende Urethan(meth)acrylate enthalten, eine wesentlich verbesserte Härtung vor allem an nicht belichteten Bereichen aufweisen, als sie bei Beschichtungssystemen nach dem Stand der Technik möglich ist.

[0006] Gegenstand der Erfindung sind Beschichtungssysteme aus:

- a) Urethan(meth)acrylaten, die (Meth)Acryloylgruppen und freie Isocyanatgruppen aufweisen,
- b) Urethan(meth)acrylaten, die (Meth)Acryloylgruppen und freie Hydroxylgruppen aufweisen,
- c) die radikalische Polymerisation initiiierenden UV-Initiatoren, und
- d) gegebenenfalls einer oder mehreren mit Isocyanaten reaktiven Verbindung.

[0007] Vorzugsweise wird das vorliegende Beschichtungssystem in zwei Komponenten hergestellt, wobei die Komponente I vorzugsweise den Bestandteil a) enthält, die Komponente II die Bestandteile b), c) und d).

[0008] Zur Erzielung von Wetterstabilität kann der Komponente II gegebenenfalls zugegeben werden:

- e) ein UV-Absorber mit einem Absorptionsbereich bis max. 390 nm und
- f) ein HALS-Stabilisator;

weiterhin:

- g) übliche Lackadditive wie Verlaufs- oder Entlüftungsmittel und
- h) Katalysatoren zur Beschleunigung der NCO-Reaktion.

[0009] Komponenten I und II können zur Verdünnung jeweils ein im Sinne der Vernetzung inertes Lösungsmittel enthalten.

[0010] Komponente I und Komponente II werden so kombiniert, dass ein Verhältnis zwischen den NCO-Gruppen und mit NCO-reaktiven Gruppen von 2 : 1 bis 0,8 : 1, vorzugsweise von 1,2 : 1 bis 0,8 : 1 eingestellt wird.

[0011] Verbindungen gemäß a) werden hergestellt aus (Meth)Acryloylgruppen aufweisenden Alkoholen und Di- oder Polyisocyanaten. Herstellverfahren für Urethan(meth)acrylate sind grundsätzlich bekannt und beschrieben z. B. in den DE-A 1 644 798, DE-A 2 115 373 oder DE-A 2 737 406. Eine Übersicht findet man in P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, Vol. 2, 1991, SITA Technology, London, S. 73-123. Für die erfindungsgemäßen, freie Isocyanatgruppen aufweisenden Urethan(meth)acrylate beträgt das Mol-Verhältnis von NCO-Gruppen der Di- oder Polyisocyanate zu OH-Gruppen der (Meth)Acryloylgruppen aufweisenden Alkohole von 1 : 0,2 bis 1 : 0,8, vorzugsweise von 1 : 0,3 bis 1 : 0,6, besonders bevorzugt 1 : 0,4 bis 1 : 0,5.

[0012] Unter (Meth) Acryloylgruppen aufweisenden Alkoholen sind sowohl eine freie Hydroxylgruppe aufweisende

Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit zweiwertigen Alkoholen zu verstehen wie beispielsweise 2-Hydroxyethyl-, 2- oder 3-Hydroxypropyl oder 2-, 3- oder 4-Hydroxybutyl-(meth)acrylat als auch beliebige Gemische aus derartigen Verbindungen. Außerdem kommen auch einwertige (Meth)Acryloylgruppen aufweisende Alkohole oder im wesentlichen aus derartigen Alkoholen bestehende Umsetzungsprodukte in Betracht, die durch Veresterung von n-wertigen Alkoholen mit (Meth)Acrylsäure erhalten werden, wobei als Alkohole auch Gemische von unterschiedlichen Alkoholen eingesetzt werden können, so dass n für eine ganze oder im statistischen Mittel gebrochene Zahl von größer 2 bis 4, vorzugsweise 3 steht, und wobei pro Mol der genannten Alkohole von (n-0,6) bis (n-2,2), bevorzugt von (n-0,8) bis (n-1,2), besonders bevorzugt von (n-1) Mol (Meth) Acrylsäure eingesetzt werden. Zu diesen Verbindungen bzw. Produktgemischen gehören beispielsweise die Umsetzungsprodukte von i) Glycerin, Trimethylolpropan und/oder Pentaerythrit, von niedermolekularen Alkoxylierungsprodukten derartiger Alkohole, wie beispielsweise ethoxyliertem oder propoxyliertem Trimethylolpropan, wie beispielsweise dem Anlagerungsprodukt von Ethylenoxid an Trimethylolpropan der OH-Zahl 550 oder von beliebigen Gemischen derartiger mindestens dreiwertiger Alkohole mit zweiwertigen Alkoholen wie beispielsweise Ethylenglykol oder Propylenglykol mit (ii) (Meth) Acrylsäure im genannten Molverhältnis. Diese Verbindungen weisen ein Molekulargewicht von 116 bis 1000, vorzugsweise von 116 bis 750 und besonders bevorzugt von 116 bis 158 auf.

[0013] Weiterhin sind auch die Umsetzungsprodukte dieser einwertigen (Meth)Acryloylgruppen haltigen Alkohole mit z.B. ϵ -Caprolacton einsetzbar. Solche Produkte sind beispielsweise erhältlich als Töne® Monomer 100 von der Fa. Union Carbide. Diese Verbindungen weisen ein Molekulargewicht von 230 bis 3000, vorzugsweise von 230 bis 1206 und besonders bevorzugt von 344 bis 572 auf.

[0014] Als Di- oder Polyisocyanate sind grundsätzlich aliphatische, araliphatische und aromatische Verbindungen geeignet, wobei aliphatische Verbindungen bevorzugt sind, z.B. Butylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (HDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), Trimethylhexamethylendiisocyanat (=2,2,4 und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat), Di(isocyanatocyclohexyl)methan, Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat oder deren Derivate mit Urethan-, Isocyanurat-, Allophanat-, Biuret-, Uretidion-, Iminooxadiazindionstruktur und Mischungen derselben. Besonders bevorzugt werden die Derivate von HDI und/oder IPDI mit Isocyanurat-Struktureinheiten.

[0015] Die Additionsreaktion des isocyanathaltigen Bestandteils mit den Alkohol haltigen Bestandteilen zum Urethan (meth)acrylat gemäß a) kann in an sich bekannter Weise mittels geeigneter Katalysatoren, wie beispielsweise Zinnocctoat, Dibutylzinndilaurat oder tertiären Aminen beschleunigt werden.

[0016] Das resultierende, freie NCO-Gruppen aufweisende Urethan(meth)acrylat wird vorzugsweise gegen vorzeitige Polymerisation stabilisiert, z.B. durch Zugabe geeigneter Inhibitoren und Antioxidantien wie beispielsweise Phenole, Kresole, Hydrochinone, gegebenenfalls auch Chinone wie z. B. 2,5-Di-tert.-Butylchinon. Geeignete derartige Zusatzmittel sind z.B. in "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), 4. Auflage, Band XIV/1, S. 433ff, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961, beschrieben.

[0017] Diese Inhibitoren werden in Mengen von jeweils 0,001 bis 0,3 Gew. % während oder im Anschluss an die Herstellung zugegeben.

[0018] Die erfindungsgemäßen Beschichtungssysteme können in, im Sinne der Herstellung und späteren Verwendung, inerten Lösemitteln hergestellt werden.

[0019] Als Komponente b) aufgeführte Urethan(meth)acrylate, die (Meth)Acryloylgruppen und freie Hydroxylgruppen aufweisen, sind bevorzugt Umsetzungsprodukte von unter a) aufgeführten Urethan(meth)acrylaten, die (Meth)Acryloylgruppen und freie Isocyanatgruppen aufweisen, mit Diolen, gegebenenfalls in Mischung mit Oligo- und/oder Polymeren.

[0020] Als Diöle können aliphatische, cycloaliphatische oder weniger bevorzugt aromatische Diöle eingesetzt werden, beispielsweise Glykol, die isomeren Propandiole und die isomeren Butandiole, Pentandiole, Hexandiole, Heptandiole, Octandiole, Nonandiole, sowie Cyclohexandimethanol, hydriertes Bisphenol-A, weiterhin mit einer C₁-C₆-Alkylgruppe oder mehreren C₁-C₆-Alkylgruppen substituierte Derivate der vorgenannten Diöle, aber auch Estergruppen oder Ethergruppen enthaltende Diöle wie (3-Hydroxy-2,2-dimethylpropyl)-3-hydroxy-2,2-dimethylpropionat oder Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol. Bevorzugt werden Neopentylglykol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 2-Ethyl-1,3-hexandiol, 2,5-Dimethyl-1,6-hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, (3-Hydroxy-2,2-dimethylpropyl)-3-hydroxy-2,2-dimethylpropionat. Die Diöle können auch in Form ihrer Alkoxylierungsprodukte (Ethylenoxid, Propylenoxid, C₄-Ether-Bausteine) eingesetzt werden. Auch der Einsatz von Polyesterdiolen ist möglich. Es handelt sich dabei um die Umsetzungsprodukte von gegebenenfalls ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäureanhydriden gegebenenfalls auch von Lactonen wie ϵ -Caprolacton mit vorgenannten Diölen. Ebenso möglich ist der Einsatz von α,ω -Dihydroxypolyacrylaten (z.B. ® Tegomer BD 1000, Fa. Goldschmidt).

[0021] Alkohole mit einer Hydroxy-Funktionalität größer als 2 ist nur in untergeordneter Menge möglich, da ansonsten die Viskosität des Bindemittels zu hoch für die meisten Anwendungen wird. Beispiele sind Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Ditrimethylolpropan oder deren alkoxylierte Derivate, weiterhin hydroxyfunktionelle Polymere wie Polyacrylate oder Polyester.

[0022] Für die Härtung durch energiereiche Strahlung kann weiterhin eine Photoinitiatorkomponente c) zugegeben

werden. Diese umfasst an sich bekannte Initiatoren, die eine radikalische Polymerisation nach Bestrahlen mit energiereicher Strahlung wie zum Beispiel UV-Licht auslösen können. Solche Photoinitiatoren sind beispielsweise beschrieben in P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, Vol. 3, 1991, SITA Technology, London, S. 61-325. Als Beispiele seien aufgeführt 2-Hydroxyphenylketone wie z. B. 1-Hydroxycyclohexyl-phenylketon, Benzilketale wie z. B. Benzildimethylketal, Acylphosphinoxide wie z. B. Bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid, Diacylphosphinoxide, Benzophenon und dessen Derivate. Sie werden allein oder in Mischung gegebenenfalls auch zusammen mit weiteren Beschleunigern oder Coinitiatoren als Zusatz berechnet auf Festkörper des Beschichtungssystems in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-Teilen, bevorzugt 2 bis 7 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 3 bis 4 Gew.-Teilen verwendet.

[0023] Mit Isocyanaten reaktive Verbindungen entsprechend Punkt d) sind Polyole. Diese können z.B. durch Vesterung von Di- oder Triolen, z.B. Neopentylglykol oder Trimethylolpropan mit Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren bzw. soweit zugänglich deren Anhydride wie z.B. Adipinsäure, Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure erhalten werden. Desweiteren sind geeignet hydroxyfunktionelle Copolymere, hergestellt im wesentlichen aus (Meth)Acrylsäureestern, Hydroxyalkyl(meth)acrylsäureestern und gegebenenfalls Styrol und/oder anderer Monomeren wie z. B. Acrylnitril. Weitere Polyole sind auch Polyetherpolyole, wie sie durch Alkoxylierung von Di- oder Polyolen erhalten werden. Als weitere mit Isocyanaten reaktive Verbindungen kommen sterisch gehinderte Amine, wie sie durch Addition von Maleinsäureester an aliphatische, primäre Diamine entstehen, in Betracht.

[0024] Es ist auch möglich, dass die mit Isocyanaten reaktiven Verbindungen zusätzlich ethylenisch ungesättigte Gruppen enthalten, z.B. Ester der (Meth)acrylsäure. Solche Verbindungen werden beispielsweise hergestellt, indem hydroxyfunktionelle Copolymere wie Polyacrylate unter Verwendung von Epoxidtragenden Monomeren hergestellt werden. Die Epoxidgruppen werden in einem weiteren Schritt mit (Meth)Acrylsäure umgesetzt. Weiterhin sind auch Polyesteracrylate oder Polyetheracrylate, z.B. beschrieben in P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, Vol. 2, 1991, SITA Technology, London, S. 123-135, einsetzbar, solange sie über freie Hydroxylgruppen verfügen.

[0025] Zur Erzielung von Wetterstabilität der gehärteten Lackschicht kann vorzugsweise der Komponente II ein UV-Absorber mit einem Absorptionsbereich bis max. 390 nm entsprechend e) und ein HALS-Stabilisator entsprechend f) zugegeben werden. Geeignete UV-Absorber sind vom Triphenyltriazintyp z. B. Tinuvin® 400 (Ciba) oder vom Typ der Oxalsäuredianilide z. B. Sanduvor® 3206 (Clariant). Die UV-Absorber werden vorzugsweise in Mengen von jeweils 0,5 bis 3,5 % bezogen auf festes Bindemittel zugegeben. Geeignete HALS-Stabilisatoren sind die handelsüblichen Typen wie z. B. Tinuvin® 292 oder Tinuvin® 123 (Ciba) oder Sanduvor® 3058 (Clariant). Diese HALS-Stabilisatoren werden bevorzugt in Mengen von 0,5 bis 2,5 % bezogen auf festes Bindemittel zugegeben.

Als Lackadditive gemäß g) seien beispielhaft genannt:

[0026] Entlüftungsmittel wie Polyacrylate und Verlaufsmittel wie Polysiloxane.

[0027] Geeignete Lösemittel sind Lösemittel, die gegenüber Isocyanatgruppen und C=C-Doppelbindungen inert sind, wie z. B. Ester, Ketone, Ether, Etherester, Alkane, oder aromatische Lösemittel wie Xyole oder Toluol.

[0028] Werden alle Bestandteile des erfindungsgemäßen Beschichtungssystems als eine Komponente formuliert, hat das System eine bestimmte Standzeit (pot-life). Eine bevorzugte Formulierungsform ist jedoch ein zweikomponentiges System, wobei Komponente I den Bestandteil a) enthält, die Komponente II die Bestandteile b), c) und d) sowie gegebenenfalls alle Bestandteile von e) bis h). Die jeweiligen Komponenten sind dann analog der Lagerfähigkeit der Bestandteile lagerstabil. Beide Komponenten werden vor der Applikation im angegebenen Verhältnis gemischt oder über sog. Zweikomponentenanlagen appliziert.

[0029] Das erfindungsgemäße Beschichtungssystem kann mit allen üblichen Applikationsmethoden wie Spritz-, Gieß- oder Walzapplikation, bevorzugt über Spritzapplikation, aufgetragen werden.

[0030] Die Aushärtung des aufgetragenen Beschichtungssystems erfolgt in aufeinanderfolgenden Schritten:

Schritt 1: Durch Ablüftung gegebenenfalls zugegebener Lösemittel. Dies erfolgt bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur, vorzugsweise bis 80°C.

Schritt 2: Durch UV-Härtung, geeignet sind handelsübliche Quecksilber-Hoch bzw. Mitteldruckstrahler, diese Strahler können durch andere Elemente dotiert sein und weisen bevorzugt eine Leistung von 80 bis 240 W/cm Lampenlänge auf.

Schritt 3: Durch Vernetzung der NCO-haltigen Bestandteile mit den mit NCO-haltigen Bestandteilen reaktiven Bestandteilen. Dies kann über 0°C, bevorzugt bei oder über Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur, vorteilhaft unter 150°C erfolgen. Bevorzugt läuft diese Reaktion bei temperaturempfindlichen Substraten oder bei Anwendungen, die ein Erwärmen des Substrats aufgrund seiner Größe und/oder Form unwirtschaftlich machen, im Bereich von Raumtemperatur ab. Die Aushärtung erfolgt auch an während Schritt 2 nicht belichteten Stellen (z.B. Falzen, Umgriffen, Winkeln oder anders verdeckten Stellen). Die Aushärtung durch NCO-OH-Reaktion und phy-

EP 1 138 710 A1

sikalische Effekte liefert erwartungsgemäß nicht so lösemittel- und kratzresistente Beschichtungen wie die zusätzlich auch UV-gehärtete Beschichtung, das Niveau der Resistenz in Schattenzonen ist aber überraschend gut, wie durch die Beispiele erläutert wird.

5 [0031] Eine mögliche Variante des Aushärtungsverfahrens besteht z.B. darin, die Reaktion der NCO-haltigen Bestandteile teilweise während der UV-Härtung unter Erhöhung der Umgebungstemperatur ablaufen zu lassen.

10 [0032] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der Beschichtungssysteme zur Beschichtung von temperaturempfindlichen Gegenständen. Diese Gegenstände können auch komplexe (komplizierte) Raumformen einnehmen, die einer Aushärtung aufgetragener Beschichtungsmittel mittels UV-Strahlung alleine nur schwer zugänglich sind.

Beispiele:

NCO-Gruppen haltiges Urethanacrylat A:

15 [0033] Von Desmodur® VP LS 2103 (Versuchsprodukt Bayer AG, Leverkusen, im wesentlichen HDI-Isocyanurate enthaltendes Polyisocyanat, NCO-Gehalt: 18,0 Gew.-%, Viskosität 2000 mPa.s bei 23°C, 90%ig in Butylacetat) werden 790,3 g in 152 g Butylacetat gelöst. Dazu werden 1,0 g 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenol sowie 1,0 g Dibutylzinndilaurat gegeben. Unter Durchleiten von Luft und Rühren wird die Lösung auf 60°C erwärmt. Die Heizquelle wird entfernt und es werden 209,7 g 2-Hydroxyethylacrylat derart zugetropft, dass die Temperatur zwischen 55 und 65°C liegt. Im Anschluss wird bei 60°C weiter umgesetzt, bis der NCO-Gehalt unter 5,8% liegt.

NCO-Gruppen haltiges Urethanacrylat B:

25 [0034] Von Desmodur® N 3600 (Handelsprodukt Bayer AG, Leverkusen, im wesentlichen HDI-Isocyanurate enthaltendes Polyisocyanat, NCO-Gehalt: 23,4 Gew.-%, Viskosität 1200 mPa.s bei 23°C) werden 552,0 g in 167 g n-Butylacetat gelöst. Dazu werden 1,6 g 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenol gegeben. Unter Durchleiten von Luft und Rühren wird die Lösung auf 60°C erwärmt. Die Heizquelle wird entfernt und es werden 116,0 g 2-Hydroxyethylacrylat derart zugetropft, dass die Temperatur zwischen 55 und 65°C liegt. Im Anschluss wird bei 60°C weiter umgesetzt, bis der NCO-Gehalt unter 10,4% liegt.

OH-Gruppen haltiges Urethanacrylat C:

35 [0035] Von Desmodur® Z 4470 BA (Handelsprodukt Bayer AG, Leverkusen, im wesentlichen IPDI-Isocyanurate enthaltendes Polyisocyanat, NCO-Gehalt: 11,8 Gew.-%, Viskosität 1500 mPa.s bei 23°C, 80%ig in Butylacetat) werden 640,8 g vorgelegt. Dazu werden 1,0 g 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenol sowie 1,0 g Dibutylzinndilaurat gegeben. Unter Durchleiten von Luft und Rühren wird die Lösung auf 60°C erwärmt. Die Heizquelle wird entfernt und es werden 99,3 g 2-Hydroxyethylacrylat derart zugetropft, dass die Temperatur zwischen 55 und 65°C liegt. Im Anschluss wird bei 60°C weiter umgesetzt, bis der NCO-Gehalt konstant bleibt. Anschließend wird mit 249,9 g 2,2,4-Trimethyl-1,5-pentandiol weiter umgesetzt, bis der NCO-Gehalt unter 0,1% liegt. Im Anschluss wird der Festgehalt mit Butylacetat auf 80% eingestellt.

OH-Gruppen haltiges Urethanacrylat D:

45 [0036] Die Herstellung des OH-Gruppen haltigen Urethanacrylat C wird wiederholt mit dem Unterschied, dass statt 2,2,4-Trimethyl-1,5-pentandiol jetzt 291,3 g (3-Hydroxy-2,2-dimethylpropyl)-3-hydroxy-2,2-dimethylpropanat eingesetzt werden.

OH-Gruppen haltiges Urethanacrylat E:

50 [0037] Die Herstellung des OH-Gruppen haltigen Urethanacrylat C wird wiederholt mit dem Unterschied, dass statt 99,3 g jetzt 150,0 g 2-Hydroxyethylacrylat und statt 249,5 g jetzt 190,0 g 2,2,4-Trimethyl-1,5-pentandiol eingesetzt werden.

[0038] Es wurde u.a. folgendes erfindungsgemäßes Beschichtungssystem formuliert:

55 Bindemittelgehalt 54 Gew.%, Auslaufzeit DIN-4-Becher (4mm Düse DIN 53211) ca. 20s.

EP 1 138 710 A1

Rezeptur Nr.	NCO-Gruppen haltiges Urethanacrylat A, Gew. Tle.	OH-Gruppen haltiges Urethanacrylat E, Gew. Tle.	Polyol: Desmophen® VP LS 2089 ¹⁾ , 75%ig Butylacetat Gew. Tle.	Photoinitiator Irgacure® 184 ²⁾ 50%ig Butylacetat Gew. Tle	Additive und Lösungsmittel
1	36,5	20,8	10,1	4,4	28,2 ³⁾
Rezeptur Nr.2: Als Vergleich wird Beispiel 2 aus EP-A 928 800 nachgestellt.					

1) Polyesterpolyol Versuchsprodukt Fa. Bayer AG, Leverkusen

2) Fa. Ciba Spezialitätenchemie, Lambertheim

3) davon [Gew. Tle.]: Butylacetat 24,8, Byk® 331 (Fa. Byk-Chemie) 50%ig in Butylacetat 0,2, Modaflow® (Fa. Monsanto), 1%ig in Xylo 0,2, Sanduvor® 3206 (Fa. Clariant) 1,0, Sanduvor® 3058 (Fa. Clariant) 0,5, DBTL (Fa. RheinChemie) 1%ig in Butylacetat 1,5.

[0039] Die formulierten Lacke werden unmittelbar nach Herstellung mittels Luftdrucksprüh-Applikation (Düse 1,3 mm Durchmesser, Spritzdruck 3,5 bar) auf Glasplatten und Stahlbleche, wobei letztere mit einer Grundierung und einem üblichen Autoreparatur-Basislack beschichtet sind, aufgebracht (resultierende Schichtdicke ca. 40 - 50 µm). Die Platten werden 10 min bei 60°C vorgetrocknet, anschließend werden sie unter einem Quecksilberhochdruckstrahler (80 W/cm) bei unterschiedlichen Bandgeschwindigkeiten herbewegt (*). Hierbei wird die UV-Reaktivität der Systeme bis zur Oberflächeninhibierung (d.h. nach der UV-Bestrahlung ist die Lackoberfläche nicht gehärtet) geprüft. Weitere Prüfungen dienen der Charakterisierung der Lackfilmeigenschaften nach einer UV-Härtung von 2m/min (**):

Rezeptur	Nr. 1	Nr. 2	
UV-Härtung bis (*)	5 m/min	5 m/min	
Pendelhärte nach König(sec) (**)	96	106	
Lösemittelbeständigkeit: ¹⁾ (**) Bz/EtOH/MPA/X/BA	0/0/0/0/0	0/0/0/0/0	

1) Beurteilung der Veränderung nach 10 min. Einwirkzeit: 0=unverändert 5=zerstört Bz/EtOH/MPA/X/BA: Benzin/Ethanol/Methoxypropylacetat/Xylo/Butylacetat Parallel wurde die Trocknung der Lacke ohne UV-Bestrahlung geprüft. Als Maßzahl dient hierbei der Trockengrad 1 (T1) nach DIN 53150:

Rezeptur	Nr. 1	Nr. 2
Trockengrad 1 nach	2,5 h	> 8 h

[0040] Der Vergleich der beiden Rezepturen zeigt, dass mit dem neuen Bindemittelsystem bei vergleichbaren Eigenschaften unter UV-Bestrahlung eine wesentlich schnellere Trocknung ohne UV-Bestrahlung der Systeme erreicht wird.

Patentansprüche

1. Beschichtungssysteme aus:

- Urethan(meth)acrylaten, die (Meth) Acryloylgruppen und freie Isocyanatgruppen aufweisen,
- einem Urethan(meth)acrylaten, die (Meth) Acryloylgruppen und freie Hydroxylgruppen aufweisen,
- radikalische Polymerisation initiiierende UV-Initiatoren,
- gegebenenfalls einer oder mehreren mit Isocyanaten reaktiven Verbindung.

2. Beschichtungssystem gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mit Isocyanat reaktive Verbindung ein Polyol ist.

3. Beschichtungssystem gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die mit Isocyanat reaktive Verbindung ethylenisch ungesättigte Gruppen enthält.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 01 10 6369

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	EP 0 287 736 A (GORE & ASS) 26. Oktober 1988 (1988-10-26) * Seite 2, Spalte 1, Zeile 39 - Seite 3, Spalte 2, Zeile 57 * * Beispiel 1 *	1,2,7,8	C08G18/67 C08G18/81 C09D175/16
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199735 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1997-383111 XP002170409 & JP 09 167523 A (HITACHI CABLE LTD), 24. Juni 1997 (1997-06-24) * Zusammenfassung *	1,7,8	
D,A	EP 0 928 800 A (BAYER AG) 14. Juli 1999 (1999-07-14) * Seite 2, Zeile 38 - Zeile 58 * * Beispiele 1,2 *	1,2,4-8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C08G C09D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 22. Juni 2001	Prüfer Neugebauer, U
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03 82 (P4-C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 10 6369

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

22-06-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0287736 A	26-10-1988	AT 96834 T	15-11-1993
		AU 594500 B	08-03-1990
		AU 7839787 A	27-10-1988
		DE 3788061 D	09-12-1993
		DE 3788061 T	17-03-1994
		DK 217988 A	09-01-1989
		FI 881861 A	22-10-1988
		GB 2204049 A	02-11-1988
		JP 63278922 A	16-11-1988
		NO 880245 A	24-10-1988
		PT 87264 A, B	01-05-1988
JP 9167523 A	24-06-1997	KEINE	
EP 0928800 A	14-07-1999	DE 19800528 A	15-07-1999
		JP 11263939 A	28-09-1999

EPO FORM P4081

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82